

REC'D 15 NOV 2000

PCT/JP00/06451

WIPO

PCT

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

20.09.00

JP00/645-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月29日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第275762号

出願人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

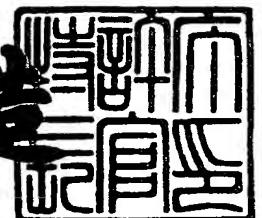
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087621

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710124

【提出日】 平成11年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00
H01M 4/88

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 行天 久朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 酒井 修

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んで配置した一対の電極を、前記電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給し前記電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成した一対の導電性セパレータ板で挟持した高分子電解質型燃料電池において、前記電極は前記高分子電解質膜に接する触媒層と、前記導電性セパレータ板に接するガス拡散層とを有し、前記触媒層は触媒体と水素イオン伝導性高分子電解質とを有し、前記触媒層中の前記水素イオン伝導性高分子電解質の配置量は、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する側から前記ガス拡散層側に向かって厚み方向に変化したことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 触媒層中の水素イオン伝導性高分子電解質の配置量を、水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する側からガス拡散層側に向かって厚み方向に減少させたことを特徴とする請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 触媒層は、前記触媒層を形成する材料を含有した、組成の異なる少なくとも 2 種類以上のインクを、それぞれ異なる治具から噴霧することで形成したことを特徴とする請求項 2 または 3 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 (貴金属触媒を担持した炭素微粉末、水素イオン伝導性高分子電解質、貴金属を担持した炭素微粉末と水素イオン伝導性高分子電解質との混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質との混合物) より選ばれる少なくとも 2 種以上のインクを用いて触媒層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、民生用コージェネレーションや移動体用の発電器として有用な燃料電

池、特に高分子電解質を用いた高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスとを貴金属を担持した電極で電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に発生させるものである。燃料電池には用いる電解質の種類によりいくつかのタイプがある。電解質に水素イオン伝導性高分子電解質を用いたものを高分子電解質型燃料電池と呼ぶ。高分子電解質型燃料電池に用いる水素イオン伝導性高分子電解質は、 $-CF_2-$ を骨格として、スルホン酸を側鎖の末端に導入したものが、現在一般的に使用されている。電池構成は、高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層を密着し、さらにこの外面に、ガス通気性と導電性を兼ね備えたガス拡散層を配置する。以上の構成では、触媒層にガス拡散層を接合した部分を電極といい、高分子電解質膜の両面に電極を接合したものをMEA（電解質膜電極接合体）という。

【0003】

MEAの外側には、電極と電解質膜との接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板を配置する。セパレータ板には、電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給し、他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成する。ガス流路は、電極に反応ガスを供給するだけでなく、水素と酸素との反応で生成した水や余剰ガスを運ぶ機能も有する。ガス流路や電極の周囲には、ガスケットやシール剤などのシール部材を配置し、反応ガスが直接混合することや外部へ漏逸するのを防止する。

【0004】

これを発電装置として実際に用いるときは、出力電圧を高めるため、MEAとセパレータ板などで構成した単セルを複数個積層するのが通例である。各単セルのガス流路の入り口には、マニホールドを通じて外部から水素などの燃料ガスと空気とを供給する。

【0005】

上述の電極を実際に作成するときは、白金などの貴金属を担持した炭素微粉末を、カーボンペーパーなどの多孔質導電性基材の上に塗布する方法が一般的である。通常、この形成方法では、貴金属を担持した炭素微粉末と、高分子電解質溶液と、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒とを混合することでインク化し、このインクをスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に成形する。このとき電極内のガス拡散が妨げられないように、予めインク中に造孔材を加え、成形後に焼成することで、ミクロ的な細孔を電極内に存在させる対策がとられている。この時用いる高分子電解質溶液は、高分子電解質材料をアルコール溶媒に分散させデイスパージョン化したものを用い、整形後の電極内部では、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質材料との混合割合は、厚み方向に対しては一定である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述の電極は、造孔材を入れなければガス拡散が悪くなるため、ガス拡散を円滑にするために造孔材を入れるのが一般的であり、電極を形成した後、この造孔材を取る必要がある。造孔材を取り去るためには、形成した電極を一度焼成する、あるいは洗浄することが必要となり、電極の製造工程がより複雑になる。

【0007】

また、電池の特性を向上させるためには、触媒層中の水素イオンと電子の流れを、スムーズに行わせることが重要である。このためには、触媒層中の触媒と高分子電解質との混合比を触媒層の厚み方向で変えることが有効である。しかしながら、スクリーン印刷法やドクターブレード法などの従来の塗工方法では、塗料組成の異なる触媒インクを作製し、これを重ね塗りをする必要がある。また、この方法では、組成の異なる層で数段階に変化させることは可能であるが、厚み方向に連続的に変化させる構成には出来ない。また、重ね塗りを行う必要があるため、塗工の工程が増えるという課題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んで配置した一対の電極を、前記電極の一方に水素を含

有する燃料ガスを供給し前記電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成した一对の導電性セパレータ板で挟持した高分子電解質型燃料電池において、前記電極は前記高分子電解質膜に接する触媒層と、前記導電性セパレータ板に接するガス拡散層とを有し、前記触媒層は触媒体と水素イオン伝導性高分子電解質とを有し、前記触媒層中の前記水素イオン伝導性高分子電解質の配置量は、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する側から前記ガス拡散層側に向かって厚み方向に変化したことを特徴とする。

【0009】

この時、触媒層中の水素イオン伝導性高分子電解質の配置量を、水素イオン伝導性高分子電解質膜に接する側からガス拡散層側に向かって厚み方向に減少させたことが有効である。

【0010】

以上の構成では、触媒層は、前記触媒層を形成する材料を含有した、組成の異なる少なくとも2種類以上のインクを、それぞれ異なる治具から噴霧することで形成したことを特徴とする製造方法を用いることが有効である。

【0011】

この時、（貴金属触媒を担持した炭素微粉末、水素イオン伝導性高分子電解質、貴金属を担持した炭素微粉末と水素イオン伝導性高分子電解質との混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質との混合物）より選ばれる少なくとも2種以上のインクを用いて触媒層を形成することが有効である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質型燃料電池の構成は、高分子電解質膜に接する面より、触媒層、導電性微粒子層、ガス拡散層を配置した構成で、高分子電解質の量が高分子電解質膜に接する側よりガス拡散層側にかけて変化しているものである。ここで、触媒層中の高分子電解質量は、高分子電解質膜に接する側よりガス拡散層側に向かって、連続的に減少していることが望ましい。このような構成を実現する手段としては、触媒層を構成するとき、組成の異なる少なくとも2種類以上の

触媒インクを、各々異なるスプレーノズルから霧化し、微粒子化状態で塗布することが有効である。このとき用いる触媒インクは、貴金属触媒を担持した炭素微粉末、高分子電解質、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物を使用する。

【0013】

上述の製造方法では、触媒インクを微粒子化し吹き付けるため、多孔質導電性基材に微粒子が付着する前に、インク溶剤の大部分が蒸発する。したがって、塗工基材上ではインク微粒子は広がりにくく、堆積するような形で多孔質な触媒層を形成することが出来る。また、高分子電解質の量を、高分子電解質膜に接する側よりガス拡散層側に向かって連続的に減少させることで、高分子電解質が膜側から傾斜的に分布し、樹木の樹枝の構造に似た形にすることが出来る。このような形状とすることで、触媒層内の厚み方向でのイオンと電子の流れをスムーズに行わせることが出来、電池の特性を向上させることが出来る。

【0014】

以下、本発明の高分子電解質型燃料電池について図面を参照して述べる。

【0015】

【実施例】

（実施例1）

まず、25重量%の白金を担持したカーボン粉末と、9重量%の高分子電解質水溶液（旭硝子製、フレミオン）と、2-プロパノール（IPA）とを、6：50：44の重量比で混合し、ボールミル法により充分混合することで、触媒用インクAを作製した。次に、5重量%の高分子電解質水溶液（旭硝子製、フレミオン）と、IPAとを1：1の重量比で混合し、攪拌混合することで、触媒用インクBを作製した。

【0016】

次に、図1に示したスプレー塗工装置をもちいて、これに前述の触媒用インクとカーボンペーパー（東レ製、TGPH-120）とを配置し、カーボンペーパーに触媒インクを塗布することで電極を作成した。まず、触媒用インクAを容器1Aに入

れ、攪拌羽根で常時攪拌する。つぎに、容器 1 A 中のインクをポンプ 2 A を用いてスプレーノズル 3 A に圧入する。スプレーノズル 3 A で使用されなかったインクは、容器 1 A に循環回収される。電極用インク B についても、ポンプ 2 B からスプレーノズル 3 A の反対側に取り付けられたスプレーノズル 3 B を経由して、先と同様に循環され容器 1 B に回収される。カーボンペーパー 4 の上には 60 mm 角にカットされたマスキング用の枠 5 を配置する。このカーボンペーパー 4 をセットした架台 6 を、スプレーノズル 3 A 側から 3 B 側に移動させることで、電極 A を作製した。

【0017】

このようにして作製した 2 枚の電極 A を用い、触媒層を塗布した側を内側として、高分子電解質膜（デュポン社製、Nafion112）を挟み、ヒートプレスにより MEA とした。さらにこの MEA を、一対のセパレータで挟み込んだ。セパレータは、厚さ 4 mm のカーボン製で気密性を有するものを用いた。またカーボンペーパーと接する表面には、幅 2 mm、深さ 1 mm のガス流路を切削加工により形成した。最後に、セパレータ板の両側に SUS 304 製の金属端板を配し、電池の両側面には絶縁体、ガスケットを介してマニホールドを配した。前記マニホールドを通じて水素、空気、及び冷却水の供給、排出を行った。この電池を本実施例の電池 A とした。

【0018】

次に、比較のために、一般的に用いられているスクリーン印刷法を用いて電極を作成した。ここで用いたインクの触媒成分の構成は上記のインクと同一とした。ただし、スクリーン印刷用としてインクの粘度を高くするため、インク中の溶媒量を半分に減らした。この粘度を高めた触媒用インク A' と触媒用インク B' とを用い、まず始めにインク A' を 100 メッシュのスクリーンを用いてカーボンペーパー上に印刷した。これを 60℃ で乾燥させた後、インク B' を先と同様にスクリーン印刷した。その後、60℃ で十分乾燥し、溶媒を取り除いて電極 B を作製した。さらに比較のため、インク A' だけを印刷した電極 C を作製した。これら比較用の電極 B、C を用いて、それぞれ前述と同一構成の電池 B と電池 C を作成した。

【 0 0 1 9 】

以上の方法で作成した電極 A、B、C の断面を図 2 に示した。図 2 において、電極 A では触媒層中の高分子電解質 7 が、電極表面からカーボンペーパー 4 側に向かって厚み方向に傾斜的に減少していることがわかる。これは 2 種類のインクを図 1 に示したように、斜め方向から吐出させて電極を作製することにより、スプレーノズル 3 B 側にカーボンペーパー 4 が移動するにつれて、電極中の高分子電解質 7 の量が多くなり、電極表面に近づくほど高分子電解質の量が密になったためと考える。これに対して電極 B では触媒層が 2 層に分かれ、カーボンペーパー側で高分子電解質が多い層が、その上に少ない層が形成されているのが分かった。また、電極 C では、触媒層の全域で均一に高分子電解質が分布していることがわかった。

【 0 0 2 0 】

以上の方法で作成した電池は、燃料極に水素ガスを流し、空気極に空気を流し、電池温度を 8 0 ℃、燃料利用率を 9 0 %、空気利用率を 4 0 %、ガス加湿は水素ガスを 7 5 ℃、空気を 6 0 ℃の露点になるように調整した。

【 0 0 2 1 】

以上の条件で運転したときの、各電池の電流－電圧特性を図 3 に示した。これより本発明の電極 A を用いたものが電極 B、C を用いたものよりも、電池の特性が高くなることが分かった。これらの結果より、本実施例で採用した高分子電解質膜側からガス拡散電極側に高分子電解質量を減少させた電極は、従来法に比べて構造的にも性能的にも優れていることが分かった。

【 0 0 2 2 】

本発明では、高分子電解質量を連続的に変化させる方法として、スプレー法を採用したが、これ以外の方法を用いることもできる。高分子電解質の傾斜方法については、たとえば耐 CO 被毒性を持たせる意味で、本実施例とは逆に高分子電解質量をガス拡散層側に向けて増加させても良い。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても、本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【 0 0 2 3 】

(実施例 2)

2 5 重量%の白金を担持したカーボン粉末と、5 重量%のポリテトラフルオロエチレンを担持したカーボン粉末と、9 重量%の高分子電解質水溶液（旭硝子製、フレミオン）と、2-プロパノール（IPA）とを、6 : 3 : 5 0 : 4 1の重量比で混合し、ボールミル法により充分混合することで、触媒用インク C を作製した。

【0 0 2 4】

また、5 重量%のポリテトラフルオロエチレンを担持したカーボン粉末と、9 重量%の高分子電解質水溶液（旭硝子製、フレミオン）と、IPA とを、3 : 5 0 : 4 7の重量比で攪拌混合し、触媒用インク D とした。

【0 0 2 5】

次に、実施例 1 と同じスプレー塗工装置を用いて同様に電極 D を作製した。この電極を用いて、実施例で記載したものと同一の電池 D を作成した。この電池の特性を、実施例 1 と同じ条件で測定した。その結果を図 4 に示した。

【0 0 2 6】

図 4 に於いて、本実施例の電池 D は、さらに優れた特性を有することを見いだした。これは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）により撥水处理したカーボンを、触媒層中に混合することで、触媒層内で生成した水が効率よく排除されたためと考える。

【0 0 2 7】

本発明では、フッ素樹脂の分散液を、微粒子化する方法としてスプレー法を採用した。

【0 0 2 8】

しかし、分散液が微粒子化し、吹き付けられる基材に到達するまでに、溶媒の大部分が蒸発する方法であれば、これ以外の方法を用いることもできる。また、使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても、本実施例で用いた以外の材料を用いることもでき、形状も本実施例に限るものではない。また、本実施例では撥水材として PTFE を担持したカーボンを用いたが、これに限るものではない。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法では、触媒インクを微粒子化し吹き付けるため、多孔質導電性基材に微粒子が付着する前に、インクの溶剤の大部分が蒸発する。したがって塗工基材上ではインク微粒子は広がりにくく、堆積するように多孔質な触媒層を形成することが出来る。また、触媒層中の高分子電解質量が高分子電解質膜に接する側よりガス拡散層側に向かって厚み方向に減少しており、高分子電解質が膜側から樹枝状に傾斜的に分布するため、触媒層内の厚み方向でイオンと電子の流れがよりスムーズに行われるようになり、電池特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法で使用する装置を示した図

【図 2】

本発明の第 1 の実施例で作製した電極の構成を示した図

【図 3】

本発明の第 1 の実施例である高分子電解質型燃料電池の特性を示した図

【図 4】

本発明の第 1 の実施例である高分子電解質型燃料電池の特性を示した図

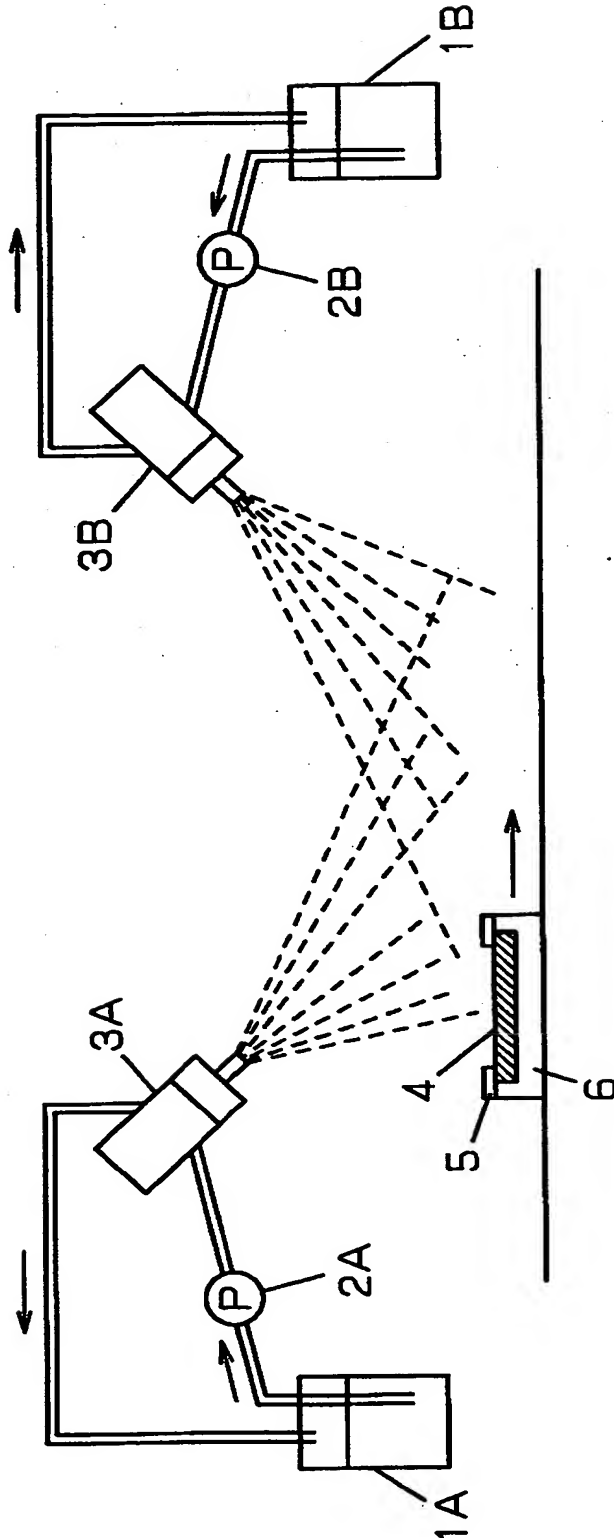
【符号の説明】

- 1 A 容器 1
- 1 B 容器 2
- 2 A ポンプ 1
- 2 B ポンプ 2
- 3 A スプレーノズル 1
- 3 B スプレーノズル 2
- 4 高分子電解質
- 5 マスキング用の枠
- 6 架台
- 7 高分子電解質

【書類名】

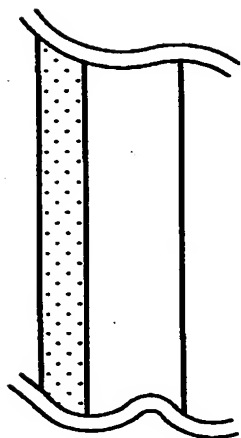
図面

【図 1】

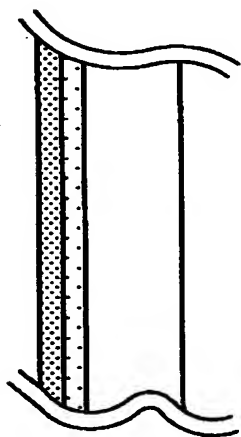


【図 2】

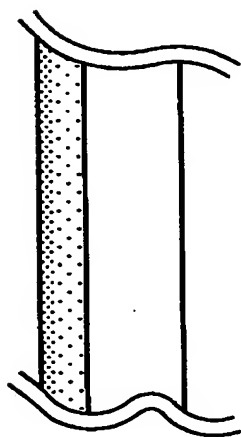
電極 C



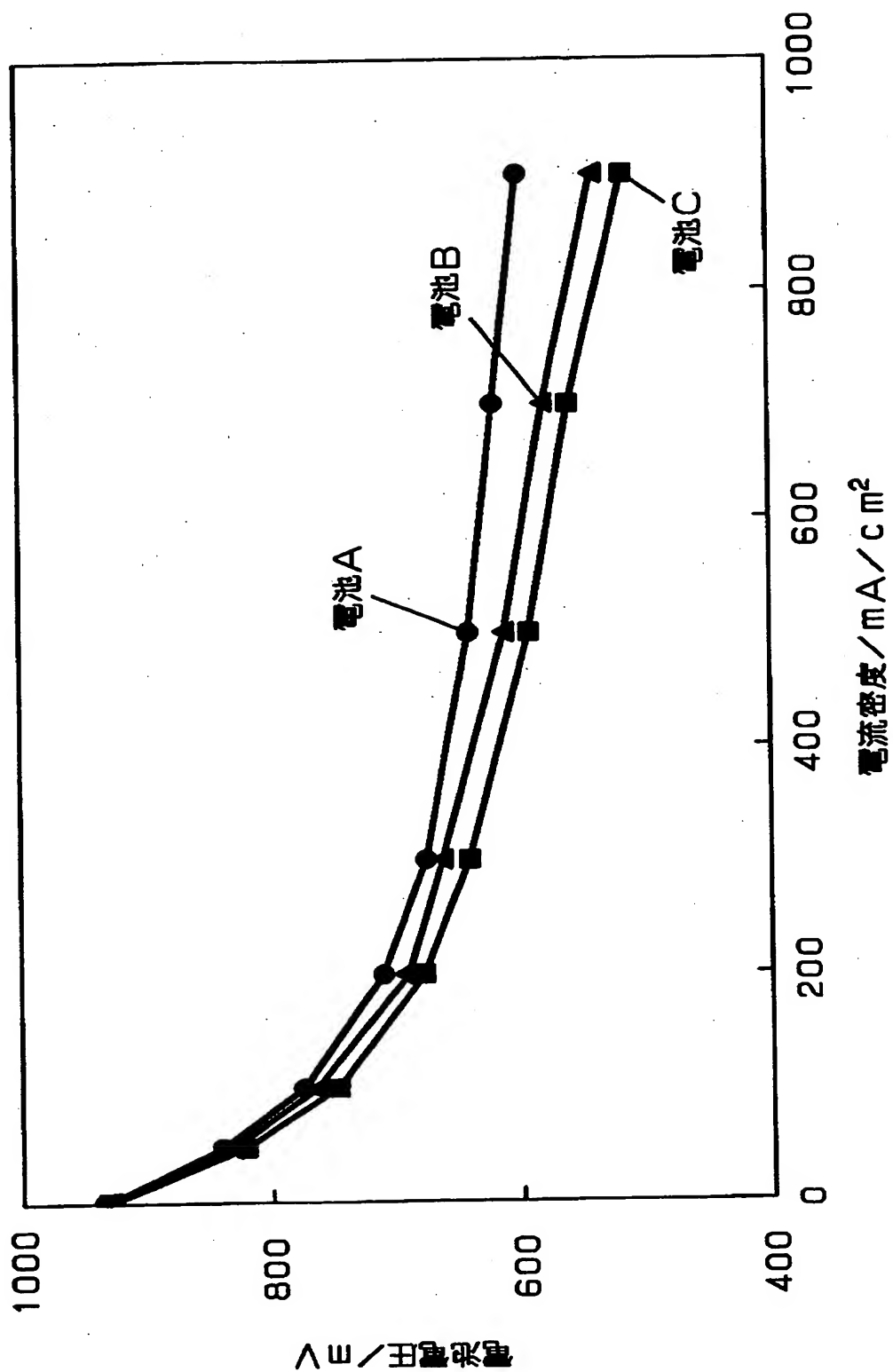
電極 B



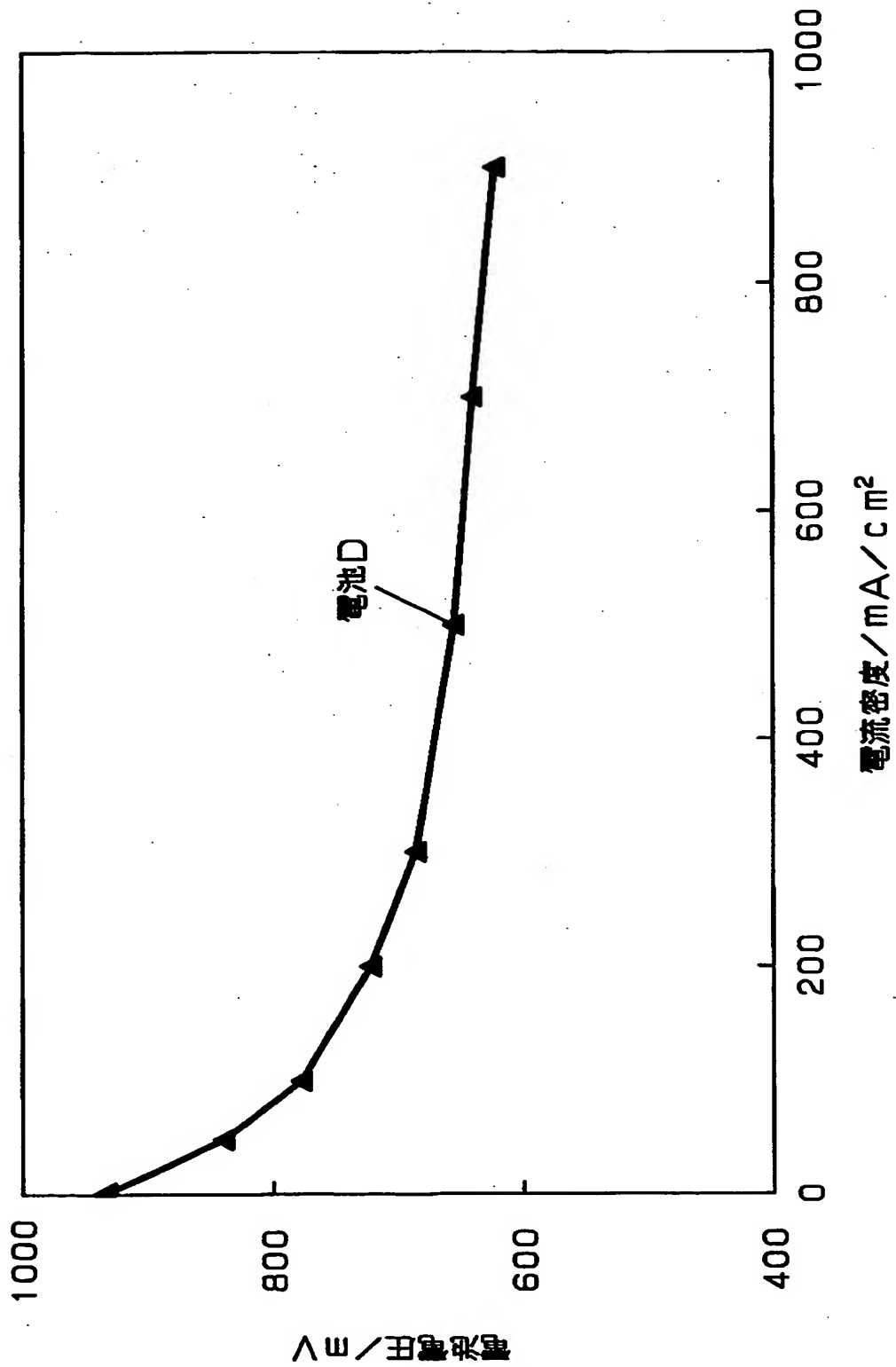
電極 A



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池の電極として、造孔材を用いず、簡便でしかも高性能な電極を得る。また電極中での物質輸送をより円滑にし、小さく高性能な電極を得る。

【解決手段】 インクを微粒子化し多孔質導電性基材に吹き付けることにより、多孔質な触媒層を持つ電極を作成する。また、複数のスプレーノズルから塗料を吹き付けることにより、高分子電解質膜に接する側からガス拡散電極側に高分子電解質量を減少させた電極を作成する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社